

Molding composition based on fluoropolymers and process for producing foam material therefrom

Patent Number: ☐ US5721282
Publication date: 1998-02-24
Inventor(s): SCHECKENBACH HELMUT (DE); FRANK GEORG (DE); SCHOENFELD AXEL (DE); SCHLEICHER ANDREAS (DE)
Applicant(s): HOECHST AG (DE)
Requested Patent: ☐ DE4439767
Application Number: US19950556795 19951102
Priority Number (s): DE19944439767 19941107
IPC Classification: C08J9/06; C08L27/12; C08L81/16
EC Classification: C08J9/00L81, C08J9/02, C08J9/26, C08L27/12
Equivalents: CN1132223, ☐ EP0710702, A3, B1, ☐ JP8208928, TW383329

Abstract

Molding composition based on fluoropolymers and process for producing foam material therefrom The invention relates to a molding composition based on fluoropolymers which additionally contain from 1 to 50% by weight of at least one polymer containing sulfoxide groups. The polymer containing sulfoxide groups comprises, in particular, polyarylene sulfoxide units of the formula: $-(C_6H_4-SO)-$.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 39 767 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 L 27/12
C 08 L 81/00
C 08 J 9/02

②① Aktenzeichen: P 44 39 767.4
②② Anmeldetag: 7. 11. 94
④③ Offenlegungstag: 9. 5. 96

DE 44 39 767 A 1

⑦① Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Schönfeld, Axel, Dr. Dr., 65207 Wiesbaden, DE;
Schleicher, Andreas, Dr., 64683 Einhausen, DE;
Frank, Georg, Dr., 72074 Tübingen, DE;
Scheckenbach, Helmut, Dipl.-Ing., 63225 Langen, DE

⑤④ **Reaktivformmasse auf Basis von Fluorpolymeren und Verfahren zur Herstellung von Schaumstoff daraus**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine Reaktivformmasse auf Basis von Fluorpolymeren, die zusätzlich 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Sulfoxidgruppen enthaltenden Polymers enthält. Das Sulfoxidgruppen enthaltende Polymer enthält insbesondere Polyarylsulfoxid Einheiten der Formel:
$$-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO})-$$

DE 44 39 767 A 1

Die Erfindung betrifft eine Reaktivformmasse auf Basis von Fluorpolymeren und ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoff durch thermische Behandlung der Reaktivformmasse.

Geschäumte Polymermassen sind wohlbekannt. Sie finden insbesondere dort Anwendung, wo geringes Gewicht oder ein hohes Festigkeits/Gewichts-Verhältnis gefordert ist. Geschäumte Fluorpolymere können als chemikalien- oder wärmebeständige Isolationsmaterialien, z. B. im chemischen Apparatebau, Verwendung finden.

Üblicherweise wird Schaumstoff aus Polymermassen hergestellt, indem der Polymermasse ein Blähmittel zugesetzt wird, das in der Hitze gasförmige Abspaltprodukte freisetzt. Die Restprodukte dieser Blähmittel können sich aber mitunter einschränkend und damit nachteilig auf die späteren Verwendungsmöglichkeiten des Schaumstoffes auswirken.

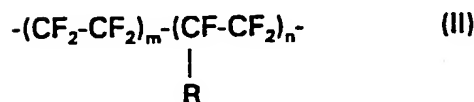
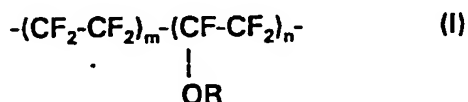
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Entwicklung einer Reaktivformmasse auf Basis von Fluorpolymeren, und ein daraus hergestellter Schaumstoff der nicht den Zusatz üblicher Blähmittel zu dem zu verschäumenden Polymer erfordert, sowie eines Verfahrens zur Herstellung eines solchen Schaumstoffes, das ohne Zusatz von Blähmittel eine starke Aufschäumung ermöglicht.

Es wurde überraschend gefunden, daß eine Mischung von Fluorpolymeren mit Polymeren, die in der Polymerkette Sulfoxidgruppen enthalten, leicht einen Schaumstoff bilden. Unter der Einwirkung von Hitze zersetzt sich das thermisch instabile Sulfoxid, wobei die Sulfoxidgruppen zum Sulfid reduziert werden. Gleichzeitig wird Sauerstoff oder CO₂ und H₂O freigesetzt, die als Blähmittel wirken.

Unter Sulfoxidgruppen enthaltenden Polymeren werden erfindungsgemäß Polymere verstanden, die wenigstens eine Arylsulfoxideinheit ($-\text{Ar}-\text{SO}-$; Ar = Arylen) enthalten. Arylene sind beispielsweise Phenylen, Biphenylen ($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$), Naphthalen, Anthracen oder Phenanthren, die jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können. Substituenten sind z. B. geradkettige, cyclische oder verzweigte C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste, wie C₁-C₁₀-Alkylreste, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Buthyl, t-Buthyl, n-Hexyl oder C₆-C₁₄-Arylreste, z. B. Phenyl oder Naphthyl, Halogene, Sulfonsäure-, Amino-, Nitro-, Cyano-, Hydroxy-, Alkyloxy oder Carboxylgruppen.

Ein bevorzugtes Sulfoxidgruppen enthaltendes Polymer ist Polyphenylensulfoxid, das z. B. leicht durch die Oxidation von Polyphenylensulfid mit Ozon oder Salpetersäure hergestellt werden kann.

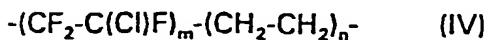
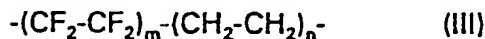
Als Fluorpolymere können die folgenden Fluorthermoplaste mit wiederkehrenden Einheiten der Formeln (I) und (II) verwendet werden:



wobei R in (I) und (II) für einen oder mehrere verschiedene perfluorierte Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen steht;

m und n stehen jeweils für Zahlen von 0,01 bis 1, wobei die Summe von n und m stets 1 ergibt.

Weiterhin verwendbar als Fluorpolymere sind Polymere mit wiederkehrenden Einheiten der Formeln (III)-(VII):



worin n und m die oben genannte Bedeutung besitzen.

Weiterhin können als Fluorpolymere Substanzen der Formel (I) oder (II) eingesetzt werden, bei denen Fluor teilweise gegen Chlor ersetzt ist. Die Fluorthermoplaste der Formeln (I)-(VII) können einzeln oder in Mischungen mit Fluorpolymeren eingesetzt werden.

Der erfindungsgemäß erzielbare Schäumungseffekt hängt von der Art des Sulfoxidgruppen enthaltenden Polymers, insbesondere von der Menge der Sulfoxidgruppen ab und von dem Anteil des Sulfoxidgruppen enthaltenden Polymers in dem Fluorpolymer. Außerdem hängt der Schäumungseffekt von der Schmelzviskosität des zu verschäumenden Fluorpolymers ab.

Der Anteil an Sulfoxidgruppen enthaltendem Polymer in der Gesamtmischung liegt erfindungsgemäß im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Das Erhitzen der Ausgangspolymere kann erfindungsgemäß in einem Temperaturbereich zwischen 240°C bis 360°C erfolgen. Die genaue bevorzugte Temperatur hängt von der Struktur des verwendeten Sulfoxidgruppen enthaltenden Polymers ab. Je nach der elektronischen Struktur am Sulfoxid (elektronenziehende oder elektronenschiebende Substituenten) zeigt die Sulfoxidgruppe eine leicht unterschiedliche thermische Stabilität. Bei Verwendung von Polyphenylensulfoxid liegt die Temperatur z. B. vorzugsweise im Bereich von 300°C bis 320°C. Ein an der Phenylgruppe bromiertes Polyphenylensulfoxid wird bevorzugt im Bereich von 260°C bis 300°C aufgeschäumt.

Gemäß der Erfindung können als Fluorpolymer auch Mischungen verschiedener Fluorpolymere und als Sulfoxidgruppen enthaltendes Polymer auch Mischungen verschiedener Sulfoxidgruppen enthaltenden Polymere eingesetzt werden. Auch ist der Zusatz von weiteren Polymeren wie z. B. Polyphenylensulfid zu der zu verschäumenden Mischung möglich.

Die aus dem Fluorpolymer und dem Sulfoxidgruppen enthaltenden Polymer bestehende Reaktivformmasse

kann im allgemeinen als unverschnittenes Material eingesetzt werden. Möglich ist aber auch der Zusatz von weiteren Füllstoffen, wie Kreide, Talkum, Ton, Glimmer und/oder faserförmigen Verstärkungsmittel, wie Glas- und Kohlenstoffasern, Whisker, sowie weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel, z. B. Gleitmittel, Trennmittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, so daß handelsübliche gefüllte Fluorpolymere zur Schaumherstellung verwendet werden können.

Die Fluorpolymere können beispielsweise als Pulver, Preßlinge oder Folien eingesetzt werden. Die Pulver besitzen dabei handelsübliche Teilchengrößen, wobei auch Granulate verwendbar sind. Auch Folien oder Folienschnipsel können in geeigneter Form Verwendung finden.

Die Sulfoxidgruppen enthaltenden Polymere sollten, um einen gleichmäßigen Schaum zu erzielen, in Pulverform verwendet werden. Die mittleren Korngrößen liegen im Bereich von 3 bis 500 µm, vorzugsweise von 5 bis 300 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 200 µm.

Das mittlere Molekulargewicht der Sulfoxidgruppen enthaltenden Polymeren, ausgedrückt als Gewichtsmittel M_w , liegt erfindungsgemäß zwischen 4000 und 200 000 g/mol, bevorzugt zwischen 10 000 und 150 000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 25 000 und 100 000 g/mol.

Die erfindungsgemäße Reaktivformmasse als solche ebenso wie der daraus hergestellte Schaustoff können zur Herstellung von Formteilen verwendet werden. Die Formteile können als hochbeanspruchbare Funktionsbauteile, beispielsweise im Flugzeug- und Automobilbau, verwendet werden. Weitere Verwendungen der Formteile bieten sich im chemischen Apparatebau an. Die Schaumstoffe oder Formteile können als chemikalien- oder wärmebeständige Isolationsmaterialien dienen.

Die Materialien können frei oder in Preßwerkzeugen verschäumt werden, so daß man bereits fertige Bauteile erhalten kann.

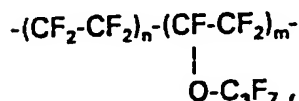
Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung schaumförmiger Fluorpolymerstrukturen sind darin zu sehen, daß

- kein Zusatz von niedermolekularen Blähmitteln notwendig ist,
- das Verfahren mit einfachen technischen Mitteln durchführbar ist,
- Fluorpolymerschäume mit besonders geringer Dichte möglich sind
- und daß ein breiter Bereich des Schäumungsgrades und der Porengröße einstellbar sind.

Die Erfindung soll nachfolgend durch Ausführungsbeispiele noch näher erläutert werden, ohne aber auf die konkret dargestellten Ausführungsformen beschränkt zu sein.

Beispiel 1

In eine Aluminiumschale mit den Abmessungen 8,6 cm × 5,5 cm wurde eine Reaktivformmasse aus 45 g feingemahlenem Fluorpolymer mit der Struktur



in der $n = 0,96$ und $m = 0,04$ bedeuten, und 5 g feingemahlenem Polyphenylensulfoxid (hergestellt gemäß der Lehre der DE-A 43 14 737.6) eingefüllt und über eine Zeitdauer von 25 Minuten bei einer Temperatur von 310°C in einem geschlossenen Ofen geheizt. Dabei bildete sich ein Schaum mit einer dichten, geschlossenen Außenhaut (Integralschaum). Die Dichte des Schaums betrug 0,41 g/cm³ (zum Vergleich: Die Dichte des reinen Fluorpolymers beträgt 2,15 g/cm³).

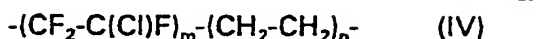
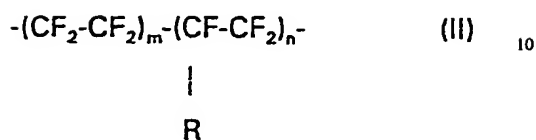
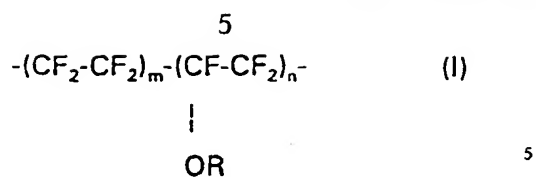
Der Schaum zeigte die für dieses Fluorpolymer erwartete Chemikalienbeständigkeit. So wurde er beispielsweise von HCl (37%), HNO₃ (65%), H₂SO₄ (95%), CH₃COOH (100%), NaOH (20%) und CHCl₃ nicht angegriffen.

Beispiel 2

Eine Reaktivformmasse aus 4,5 g Fluorcopolymer das aus 46 Gew.-% Tetrafluorethyleneinheiten, 44 Gew.-% Ethyleneinheiten und 10 Gew.-% Hexafluorpropyleneinheiten aufgebaut ist, und 5 g feingemahlenem Polyphenylensulfoxid wie in Beispiel 1 werden in einem Glasröhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm über eine Zeitdauer von 15 Minuten bei einer Temperatur von 330°C in einem geschlossenen Ofen erhitzt. Dabei bildete sich ein Schaum mit einer dichten, geschlossenen Außenhaut. Das Volumen des Schaums erhöhte sich hierbei auf das 25fache des Ausgangsvolumens.

Patentansprüche

1. Reaktivformmasse auf Basis von Fluorpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Sulfoxidgruppen enthaltenden Polymers enthält.
2. Reaktivformmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfoxidgruppen enthaltende Polymer Polyarylsulfoxid Einheiten der Formel $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-SO-)}$ enthält.
3. Reaktivformmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Molekulargewicht des Sulfoxidgruppen enthaltenden Polymers, ausgedrückt als Gewichtsmittel M_w , 4000 bis 200 000 beträgt.
4. Reaktivformmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Fluorpolymer Polymere mit wiederkehrenden Einheiten der Formeln (I) bis (VII) enthält,



6
gekennzeichnet, daß er ein Integalschaum ist.
12. Verwendung von Schaumstoff nach einem der Ansprüche 9 bis 11 zur Herstellung von Formteilen.
13. Verwendung von Schaumstoff nach einem der Ansprüche 9 bis 11 zur Herstellung von chemikalienbeständigen Isolierschichten.

wobei R in (I) und (II) für einen oder mehrere verschiedene perfluorierte Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen steht, wobei m und n jeweils für Zahlen von 0,01 bis 1 stehen und die Summe von n und m stets 1 ergibt und wobei die Fluoratome teilweise durch Chlor ersetzt sein können.

5. Reaktivformmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 3 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, mindestens eines Sulfoxidgruppen enthaltenden Polymeren enthält.

6. Verfahren zur Herstellung eines Schaumstoffes aus einer Reaktivformmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktivformmasse bei einer Temperatur im Bereich von 240°C bis 400°C erhitzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Temperatur im Bereich von 280°C bis 340°C eingestellt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen über eine Zeitdauer von 5 bis 30 Minuten durchgeführt wird.

9. Schaumstoff aus Fluorpolymeren hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er eine um mindestens 50 Prozent gegenüber dem unverschäumten Material verringerte Dichte aufweist.

10. Schaumstoff nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich thermische Stabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Antistatika, Farbstoffe, Pigmente, anorganische und/oder organische Füllstoffe enthält.

11. Schaumstoff nach Anspruch 9 oder 10, dadurch